

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 846 715 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 77/24, C09D 183/08,  
D06M 15/657

(21) Anmeldenummer: 97117643.3

(22) Anmeldetag: 11.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 03.12.1996 DE 19649954

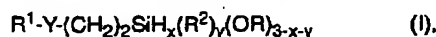
(71) Anmelder:  
HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Jenkner, Peter, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)

- Frings, Albert-Johannes, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)
- Horn, Michael, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)
- Just, Eckhard  
79618 Rheinfelden (DE)
- Monkiewicz, Jaroslaw  
79618 Rheinfelden (DE)
- Standke, Burkhard, Dr.  
79540 Lörrach (DE)

(54) Fluoralkylfunktionelle Organosiloxane enthaltende Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkylfunktionelle Organosiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, die erhältlich sind durch eine gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluoralkyl-funktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $x = 0, 1$  oder 2 und  $y = 0, 1$  oder 2 mit  $(x+y) \leq 2$  sind,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 stehen.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 846 715 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Fluoralkyl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Organosilane der allgemeinen Formel  $R'-Si(R'')_3$ , mit  $R'$  als fluoriertem organischen Rest und  $R''$  als Chlor- oder Methoxy- bzw. Ethoxy-Rest, finden vielfältige Anwendungen, z. B. zum Aufbringen hydrophob sowie oleophob wirkender Schichten auf Oberflächen. Solche Beschichtungen bzw. Imprägnierungen können z. B. über Tauch-, Tränk-, Sprüh- oder Bewalzungsvorgänge auf dem entsprechenden Werkstück erzeugt werden.

Es ist auch bekannt, daß öl- und wasserabweisende Beschichtungen von Oberflächen, meist Glasoberflächen, mit Hilfe von Fluoralkylalkoxysilanen hergestellt werden. Die Beschichtungen können beispielsweise als schmutzabweisende Ausrüstung von Flachglas verwendet werden. Die beschriebenen Verfahren basieren auf Sol-Gel-Prozessen, wobei zusammen mit dem Fluoralkylalkoxysilan feinste anorganische Partikel erzeugt und eingesetzt werden. Die Applikation solcher Systeme ist technisch aufwendig und verwendet meist komplexe organische Lösemittelgemische und Zusatzstoffe. Darüber hinaus enthalten solche Systeme Chlor und sind ferner nur über einen relativ kurzen Zeitraum einsatzfähig (EP-OS 0 658 525, EP-OS 0 629 673, US 5 424 130).

Da die genannten Verfahren auf den anwendungstechnisch und ökonomisch aufwendigen Sol-Gel-Prozessen basieren, ist deren kommerzielle Verwertung daher bis heute auf Nischenbereiche beschränkt. Zudem bestehen bezüglich der Verarbeitbarkeit und damit der nachträglichen Wirksamkeit solcher Fluoralkylsilan-haltigen Zubereitungen auf einer Substratoberfläche enge zeitliche Grenzen, die sich ebenfalls auf eine breitere praktische Nutzung negativ auswirken. Neben dem teilweisen bis völligen Verlust der Haftwirkung kann es zu einer langsamen Phasentrennung bis zum schichtförmigen Absetzen einer Fluoralkylsilan-haltigen Phase kommen.

Somit wirken sich bei solchen Verfahren die komplizierten Applikationsverfahren und darüber hinaus auch die Verwendung von Lösemitteln, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe, nachteilig aus (EP-OS 0 491 251, EP-OS 0 493 747).

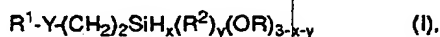
Bei den bekannten lösemittelbasierenden Systemen ist ferner zu beachten, daß einige Systeme zwar im nicht hydrolysierten Zustand langzeitstabil sind sich jedoch in hydrolysierte Form, bedingt durch die fortschreitende Polykondensation der Silanolgruppen, durch eine auf maximal einige Tage begrenzte Wirksamkeit auszeichnen. Durch eine fortlaufende Verringerung des Gehaltes an Silanolgruppen reduziert sich ferner der Anteil möglicher chemischer Bindung zu einer Substratoberfläche, der sich als Konsequenz in

unbefriedigender Haftung des Überzuges an der Substratoberfläche äußert.

Es bestand daher die Aufgabe, silanbasierende Systeme bereitzustellen, die in einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellbar und im wesentlichen frei von Chlor sind, ferner über einen längeren Zeitraum hinreichende Stabilität besitzen und mit denen man in einem einfach auszuführenden Imprägnierverfahren eine gleichzeitig hydrophobe wie auch oleophobe Schicht auf Substratoberflächen erzeugen kann.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Organosiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, welche Si-gebundene Fluoralkyl-Funktionen enthalten, dann in einfacher und wirtschaftlicher Weise als Chlor-freie, homogene, klare und über mehrere Monate stabile Lösungen zugänglich sind, wenn man mindestens ein Fluoralkyl-funktionelles Organosilan der allgemeinen Formel I



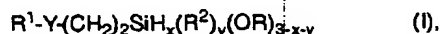
worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen

oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen

und  $x = 0, 1$  oder  $2$  und  $y = 0, 1$  oder  $2$  mit  $(x+y) \leq 2$  sind

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $0$  und  $120^\circ C$  und über einen Zeitraum von  $0,5$  bis  $24$  Stunden gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxysilan gemäß Formel I in einem molaren Verhältnis von  $2$  bis  $500 : 1$  einsetzt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich ferner in einfacher Weise mit hervorragender Wirkung zur gleichzeitigen Hydrophobierung und Oleophobierung von Substratoberflächen einsetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxan-haltige Zusammensetzung auf Alkoholbasis, die erhältlich ist durch eine gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluoralkyl-funktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-

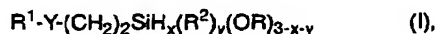
Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen

oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 stehen.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 2 und 12, besonders vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 3 bis 10, auf und besitzen geeigneterweise eine Viskosität von weniger als 10 000 mPa · s. Der Gehalt an Alkoholen in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise 40 bis 99,999 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, wobei diese Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxane vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, und ganz besonders vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner das Verfahren zur Herstellung einer Fluoralkyl-funktionellen Organosiloxan-haltigen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens ein Fluoralkyl-funktionelles Organosilan der allgemeinen Formel I



worin R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache

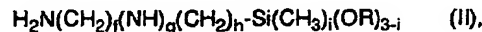
Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C und über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden, vorzugsweise 1 bis 12 Stunden, besonders vorzugsweise über einen Zeitraum von 2 bis 6 Stunden, gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 einsetzt.

Die Dosierung des Fluoralkyl-funktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt portionsweise mit zeitlichen Unterbrechungen. Man kann den Vorgang der Dosierung aber auch kontinuierlich mit zeitlichen Unterbrechungen durchführen oder die diskontinuierliche und kontinuierliche Vorgehensweise der Dosierung miteinander in geeigneter Weise kombinieren.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 120 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 80 °C, besonders vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C, durchgeführt. Geeigneterweise erfolgt die Umsetzung unter Rühren.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren stellt man den pH-Wert zwischen 2 und 12 im Reaktionsmedium geeigneterweise durch Einsatz einer schwachen ein- oder mehrbasigen Säure oder einer schwachen Base oder einer schwachen ein- oder mehrbasigen Säure und einer schwachen Base oder eines sauren oder basischen Salzes ein.

Geeigneterweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als schwache Base ein Organosilan der allgemeinen Formel II



worin 0 ≤ f ≤ 6, g = 0 falls f = 0 und g = 1 falls f > 1, 0 ≤ h ≤ 6, 0 ≤ i ≤ 1 und

R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe sind,

besonders bevorzugt werden Aminopropyltriethoxysilan sowie Aminopropyltrimethoxysilan sowie Aminopropylmethyldiethoxysilan sowie Aminopropylmethyldimethoxysilan, oder ein Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin R<sup>3</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Aminoalkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt, z = 1, 2 oder 3 ist und Gruppen R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind,

beispielsweise Mono-, Di- oder Trialkylamine, wobei als Alkyl-Gruppe solche mit 1 bis 3 C-Atomen bevorzugt sind, ein.

Auch kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren schwache Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Zitronensäure, einsetzen. Bei gleichzeitigem Einsatz schwacher Säuren und schwacher Basen ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich, ein äquimolares Verhältnis zwischen Säure und Base einzuhalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man als saure Salze beispielsweise Alkalihydrogensulfat oder -dihydrogenphosphat oder Aluminiumacetat, oder als basische Salze beispielsweise Magnesiumhydroxid oder Alkaliacetat oder Alkalihydrogencarbonat oder Alkalicarbonat, einsetzen.

Als Reaktionsmedium verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise den zur Alkoxy-Gruppe des eingesetzten Organosilans korrespondierenden Alkohol, wobei man als Alkohol geeigneterweise Methanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol und/oder 2-Methoxyethanol, insbesondere aber Ethanol einsetzt.

Darüber hinaus bevorzugt man beim erfindungsgemäßen Verfahren lineare Perfluoralkylalkoxysilane, wie z. B. Perfluordodecyl-/Perfluordecyl-/Perfluoroctyltrialkoxysilane, insbesondere Perfluoroctyltriethoxysilan, sowie solche Fluoralkyl-funktionelle Organosilane, die gemäß Formel I  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_m\text{C}_6\text{F}_5$  oder  $\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})-$  mit  $\text{R}^1 = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  und  $n = 2$  bis 18 als Gruppe  $\text{R}^1$  enthalten, beispielsweise  $\text{F}_{13}\text{C}_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , besonders bevorzugt sind Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan sowie Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan sowie 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan, oder entsprechende Gemische.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Produkte sind stabile und in der Regel klare Lösungen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich geeigneterweise mit Alkoholen in jedem Verhältnis verdünnen. Darüber hinaus kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auch Wasser in Mengen bis zu 5 Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäß erhaltene Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxane enthalten aufgrund ihrer oligomeren Struktur bevorzugt eine hohe Konzentration an Silanol-funktionen, die sie in hervorragender Weise zur Reaktion mit hydroxylgruppenhaltigen Substratoberflächen befähigt. Beschichtungen und Imprägnierungen mit diversen Substraten ergaben ausgezeichnete öl- und gleichzeitig wasserabweisende Eigenschaften, - auch nach Temperatur-, Tensid- und UV-Behandlung, vgl. Beispiele. In entsprechenden Untersuchungen konnte zudem auf verschiedenen Materialien gezeigt werden, daß auch nach > 6 Monaten keine Verringerung der Wirksamkeit bzw. eine Destabilisierung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen erkennbar war.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen

erfolgt mit deutlichen Vorteilen gegenüber den eingangs beschriebenen Produkten. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann man in einfacher und hervorragender Weise zugleich eine hydrophobierende, oleophobierende, schmutz- und farbabweisende Wirkung auf den unterschiedlichsten Substratoberflächen, insbesondere auf Glas - z. B. Flachglas, Glasfasern, Glasperlen, Füllstoffen und Pigmenten, Metallen, Kunststoffen, Lacken und Farben, Textilfasern - einschließlich Baumwolle, Holz, Papier, Mineralfasern sowie mineralischen Baustoffen - z. B. Kalksandstein, Beton, Ziegel oder Keramik, erzielen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler, insbesondere für Fluorpolymere, wie z. B. Teflon oder auf Fluorpolymeren basierenden Lacken, sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke Verwendung finden. Entsprechende Verfahren zur Oberflächenbehandlung unter Einsatz erfindungsgemäßer Zusammensetzungen können im allgemeinen mit geringem zeitlichen und technischen Aufwand durchgeführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fluoralkyl-funktionellen Organosiloxan-haltigen Zusammensetzungen auf Alkoholbasis für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Kunststoffen, von Metallen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu beschränken:

### Beispiele

#### Beispiel 1:

In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 10 g  $\text{H}_2\text{O}$  (0,56 mol) unter Rühren mit 5 g  $\text{HCOOH}$  (rein; 0,11 mol) vermischt und danach 160 g Ethanol (3,5 mol) zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von ca. 3,5 - 4 einstellt. Hierauf werden 10 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan) zugegeben (0,02 mol) und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Danach wird mit 915 g Ethanol (19,9 mol) auf ein Gesamtgewicht von 1 000 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt

von 1,0 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten aufweist.

#### Vergleichsbeispiel:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt jedoch HCOOH durch 1-molare HCl ( $\text{pH} \leq 1$ ), so erfolgt beginnend nach 48 bis 72 h eine milchige Eintrübung sowie darauf innerhalb von 2 Wochen eine deutliche Phasentrennung. Nach dieser Zeit offenbart sich die Zusammensetzung nur noch leicht trübe, jedoch mit einer durchscheinenden, wachsartigen Schicht, die sich an Boden und Wänden von sowohl Glas- als auch Kunststoffbehältern absetzt.

#### Beispiel 2:

In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 10 g  $\text{H}_2\text{O}$  (0,56 mol) unter Rühren mit 4,0 g  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (rein; 0,09 mol) vermischt und 2,0 g (rein; 0,03 mol) Isobutylamin zugegeben, wobei sich ein pH-Wert von 4,5 - 5 einstellt. Danach wird mit 50 g Ethanol (1,1 mol) aufgefüllt, 5 g 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan zugetropft (0,008 mol) und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Hierauf wird mit 429 g Ethanol (94,4 mol) auf ein Gesamtgewicht von 500 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan, die eine Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten aufweist.

#### Beispiel 3:

In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 25 g  $\text{H}_2\text{O}$  (1,4 mol) unter Rühren mit 5 g HCOOH (rein; 0,11 mol) vermischt, 10 g DYNASYLAN® 1203 (3-Aminopropyltriethoxysilan) zugetropft (0,07 mol) und danach 50 g Ethanol (1,1 mol) zugegeben. Es stellt sich ein pH-Wert von ca. 8,0 ein. Danach werden 5 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan) (0,01 mol) zugetropft und anschließend 5 h gerührt (keine weitere pH-Änderung). Danach wird mit 655 g Ethanol (8,8 mol) auf ein Gesamtgewicht von 750 g aufgefüllt. Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 0,67 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 4 Monaten aufweist.

#### Beispiel 4:

In einem 250 ml Becherglas werden bei Raumtemperatur 15 g DYNASYLAN® 1203 (3-Aminopropyltriethoxysilan) (0,045 mol) mit 5 g VPS 8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan) (0,07 mol) sowie 50 g Ethanol

(1,1 mol) vermischt. Danach wird unter fortgesetztem Rühren 25 g  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Es stellt sich ein pH-Wert von ca. 9 - 10 ein. Man läßt anschließend noch 5 h rühren (keine weitere pH-Änderung) und füllt dann mit 405 g Ethanol (8,8 mol) auf ein Gesamtgewicht von 500 g auf.

Man erhält eine klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 1,0 Gew.-% VPS 8261, die eine Lagerstabilität von mindestens 4 Monaten aufweist.

#### Beispiel 5:

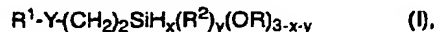
Mit den Lösungen der Beispiele 1 bis 4 wurden Beschichtungen von Glasplatten, Stahlplatten, Aluminiumfolien, Kupferplatten, Kartonagen, Papier, Polyester, bzw. Imprägnierungen von Zellstoff, Holz, Leder und Baumwolle durchgeführt. Dazu wurden die Substratproben in die anwendungsfertigen Lösungen der Beispiele 1 bis 4 für ca. 5 min. eingetaucht und nach Entnahme die Lösemittel bei 120 °C in einem Trockenschrank über eine Zeit von ca. 30 Minuten entfernt.

Danach zeigten die Substratproben ein signifikantes hydro- und oleophobes Verhalten. Dies offenbarte sich u. a. durch folgende Eigenschaften:

Abperleffekt von Thermodol, Silicodol, Wasser, Randwinkel  $> 100^\circ$ , "anti-graffiti", "anti-soiling", "anti-fouling". Diese Eigenschaften bleiben auch nach mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur, wechselnden Feuchtegehalten und unter Tageslichteinfluß erhalten.

#### Patentansprüche

1. Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxan-haltige Zusammensetzung auf Alkoholbasis erhältlich durch gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluoralkyl-funktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I



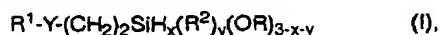
worin  $\text{R}^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe,

Y eine  $\text{CH}_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $\text{R}^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $x = 0, 1$  oder 2 und  $y = 0, 1$  oder 2 mit  $(x+y) \leq 2$  sind,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache

Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 stehen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese einen pH-Wert zwischen 2 und 12 aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoholgehalt in der Zusammensetzung 40 bis 99,999 Gew.-% beträgt.
4. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese im wesentlichen frei von Chlor ist.
5. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Fluoralkyl-funktionelle Organosiloxane in Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, enthält.
6. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Viskosität von weniger als 10 000 mPa · s besitzt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Fluoralkyl-funktionellen Organosiloxan-haltigen Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Fluoralkyl-funktionelles Organosilan der allgemeinen Formel I

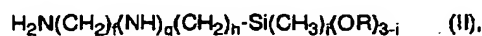


worin  $R^1$  eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine  $CH_2$ -, O- oder S-Gruppe,  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und  $x = 0, 1$  oder 2 und  $y = 0, 1$  oder 2 mit  $(x+y) \leq 2$  sind

unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base

oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C und über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden gezielt hydrolysiert, wobei man das Wasser und das Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1 einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert im Reaktionsmedium auf einen Wert zwischen 2 und 12 einstellt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwache Base ein Organosilan der allgemeinen Formel II



worin  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g = 0$  falls  $f = 0$  und  $g = 1$  falls  $f > 1$ ,  $0 \leq h \leq 6$ ,  $0 \leq i \leq 1$  und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe sind,

oder ein Alkylamin der allgemeinen Formel III



worin  $R^3$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine lineare, verzweigte oder cyclische Aminoalkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellt,  $z = 1, 2$  oder 3 ist und Gruppen  $R^3$  gleich oder verschieden sind,

einsetzt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwache Säure: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Zitronensäure einsetzt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als saures Salz Alkalihydrogensulfat oder -dihydrogenphosphat oder Aluminiumacetat einsetzt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als basisches Salz Magnesiumhydroxid oder Alkaliacetat oder Alkalihydrogencarbonat oder Alkalicarbonat einsetzt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den zur Alkoxygruppe des eingesetzten Organosilans korrespondierenden Alkohol einsetzt. 5
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol und/oder 2-Methoxyethanol einsetzt. 10
15. Verwendung Fluoralkyl-funktioneller Organosiloxan-haltiger Zusammensetzungen auf Alkohol-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 14 für die gleichzeitige Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Oberflächen, von Kunststoffen, von Metallen, von mineralischen Baustoffen, für den Schutz von Bauten und Fassaden, für die Beschichtung von Glasfasern, für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Hydrophobierung und Oleophobierung sowie zur schmutz- und farbabweisenden Ausrüstung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten sowie als Trennmittel, als Vernetzer, als Haftvermittler sowie als Zusatzstoffe für Farben und Lacke. 15  
20  
25  
30

35

40

45

50

55

7



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 846 715 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
05.08.1998 Patentblatt 1998/32

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 77/24, C09D 183/08,  
D06M 15/657

(43) Veröffentlichungstag A2:  
10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(21) Anmeldenummer: 97117643.3

(22) Anmeldetag: 11.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 03.12.1996 DE 19649954

(71) Anmelder:  
HÜLS AKTIENGESellschaft  
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:  
• Jenkner, Peter, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)

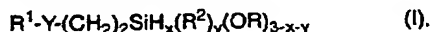
• Frings, Albert-Johannes, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Horn, Michael, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Just, Eckhard  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Monkiewicz, Jaroslaw  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Standke, Burkhard, Dr.  
79540 Lörrach (DE)

(54) **Fluoralkylfunktionelle Organosiloxane enthaltende Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoralkylfunktionelle Organosiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Alkoholbasis, die erhältlich sind durch eine gezielte Hydrolyse mindestens eines Fluoralkylfunktionellen Organosilans der allgemeinen Formel I

stehen.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.



worin R<sup>1</sup> eine mono-, oligo- oder perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine mono-, oligo- oder perfluorierte Aryl-Gruppe, Y eine CH<sub>2</sub>-, O- oder S-Gruppe, R<sup>2</sup> eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe und R eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe darstellen und x = 0, 1 oder 2 und y = 0, 1 oder 2 mit (x+y) ≤ 2 sind,

bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 120 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden und unter guter Durchmischung in einem alkoholischen Medium, das neben Wasser eine schwache ein- oder mehrbasige Säure oder eine schwache Base oder eine schwache ein- oder mehrbasige Säure und eine schwache Base oder ein saures oder basisches Salz enthält, wobei das eingesetzte Wasser und das eingesetzte Alkoxysilan in einem molaren Verhältnis von 2 bis 500 : 1

EP 0 846 715 A3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 11 7643

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 96 06895 A (XAAR LIMITED) 7.März 1996	1-3, 5-10, 13-15	C08G77/24 C09D183/08 D06M15/657
Y	* Seite 1, Absatz 1 * * Beispiele 1,23 *	1,15	
X	US 5 266 222 A (P. B. WILLIS ET AL.) 30.November 1993	1-3,5-9, 14,15	
Y	* Zeile 16 - Zeile 20 * * Spalte 4, Zeile 40 * * Beispiele *	1,15	
D,Y	EP 0 629 673 A (MATSUSHITA) 21.Dezember 1994 * Seite 9, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 37 * * Beispiel 15 *	1,15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C09D D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10.Juni 1998	
		Prüfer Hoepfner, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichttechnische Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04/03)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**